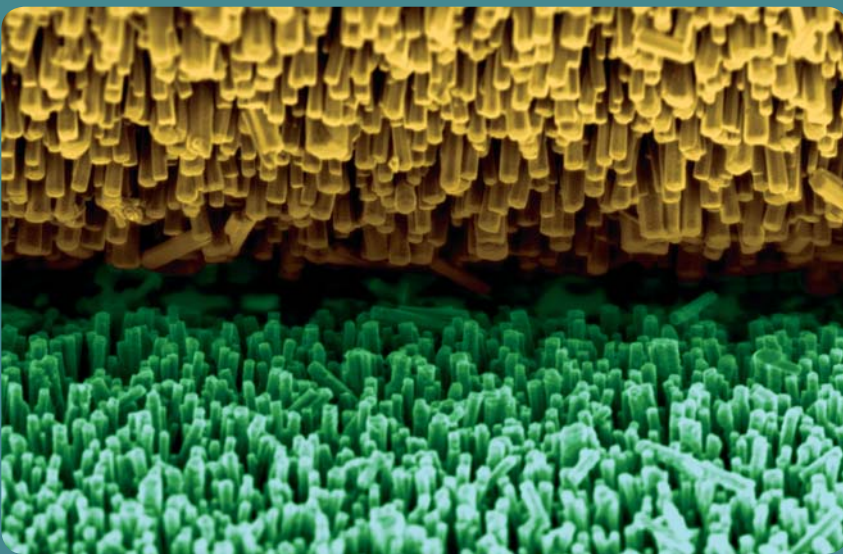


# Możliwości zastosowania nanomateriałów w środkach ochrony indywidualnej

mgr inż. SYLWIA KRZEMIŃSKA  
mgr inż. RAFAŁ HRYNYK  
dr inż. PIOTR PIETROWSKI  
Centralny Instytut Ochrony Pracy  
– Państwowy Instytut Badawczy



Fot. Georgia Institute of Technology

Rozwój technologii produkcji środków ochrony indywidualnej jest związany z zaangażowaniem nowych technologii i materiałów, stosowanych w celu poprawy parametrów ochronnych i użytkowych tych środków. Nowe lub „starsze” zaadaptowane technologie, np. enkapsulacja, elektroprzędzenie lub modyfikacja techniką plazmy, po niezbędnej weryfikacji są stosowane w celu wytworzenia nowych funkcjonalnych materiałów o specjalnych właściwościach. Takie materiały są podstawowymi elementami konstrukcyjnymi odzieży ochronnej, rękawic ochronnych oraz sprzętu ochrony układu oddechowego, stosowanych w związku z nowymi zagrożeniami chemicznymi i biologicznymi powodowanymi często również przez nanotechnologie. Interesujące możliwości zastosowań tworzą takie nanomateriały, jak nanokompozyty, biocydy, tlenki i nanorurki węglowe.

W artykule omówiono prace badawczo-rozwojowe prowadzone w CIOP-PIB z zakresu zastosowań nanotechnologii (elektroprzędzenie, modyfikacja plazmą włókien filtracyjnych i granул węgla aktywnego) i nanomateriałów (nanokompozyty, biocydy, nano- i mikrokapsuły) w sprzęcie ochrony indywidualnej.

## Possible application of nanomaterials in personal protective equipment

The increasing development in manufacturing personal protective equipment (PPE) is connected with the use of new technologies and new materials. They are used for improving PPE safety parameters and comfort of use. After some adjustments, newly developed or “older” adopted technologies, e.g., encapsulation, electrospinning or plasma modification, are used for obtaining new functional materials with special properties. These materials are key elements in protective clothing, protective gloves and respirators used against new chemical and biological hazards frequently caused by nanotechnologies, too. Nanomaterials such as nanocomposites, biocides, oxides and carbon nanotubes also offer interesting applications. This paper discusses research and development studies performed by CIOP-PIB in the field of application of nanotechnologies (electrospinning, plasma modification of fibres and carbon granules) as well as nanomaterials (nanocomposites, biocides, nano- and microcapsules) in protection devices.

## Wstęp

W związku z wyodrębnieniem nowej grupy materiałów, charakteryzującej się wymiarami pojedynczych cząsteczek na poziomie nanometrycznym oraz ich specjalnymi właściwościami fizykochemicznymi, obserwuje się ostatnio wiele ciekawych zastosowań tych materiałów. Między innymi podejmowane są próby aplikacji nanocząstek do materiałów stosowanych do wytwarzania środków ochrony indywidualnej.

## Zastosowania nanomateriałów w materiałach przeznaczonych na odzież i rękawice ochronne

W zakresie odzieży i rękawic ochronnych zwrócono szczególną uwagę na składniki kompozytów polimerowych, którymi są zyskujące coraz większą popularność nanonapełniacze glinokrzmianowe. Jak wskazuje literatura [1-2], przy osiągnięciu odpowiedniej dyspersji nanonapełniaczy, właściwości mechaniczne materiałów polimerowych ulegają wzmocnieniu, a także zwiększa się ich odporność na zapalenie i barierowość wobec substancji chemicznych oraz następuje zrównoważenie twardości i sztywności.

Cechy te są bardzo pożądane w przypadku odzieży i rękawic chroniących przed szkodliwymi substancjami chemicznymi. Stosowane są wówczas błony lub wielowarstwowe materiały powleczzone, złożone najczęściej z tkaniny lub włókniny jako materiału nośnego, pokrytego jedną lub kilkoma warstwami polimerowego filmu. Barierowość względem ciekłych substancji chemicznych uzyskiwana jest przez zastosowanie odpowiednio dobranych elastomerów (np. kauczuk butylowy, kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy, kauczuk fluorowy) wykazujących odporność wobec określonych grup związków chemicznych (ketony, alkohole, węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne). Jednym ze składników mieszanek stosowanych do wytwarzania materiałów barierowych są napełniacze, nadające mieszanekom odpowiednie właściwości, a wytworzonym materiałom określone właściwości aplikacyjne. Wspomniane nanonapełniacze płytkowe, charakteryzują się tym, że jeden z wymiarów cząsteczek wynosi kilka nanometrów [1-5]. Do zastosowań

na bazie kauczków, przede wszystkim wykorzystuje się takie glinokrzemiany warstwowe, jak: montmorylonit, hektoryt, bentonit i saponit, z których najpopularniejszy jest montmorylonit. Jego struktura składa się z trzech połączonych warstw: dwóch zewnętrznych zbudowanych z tetraedrycznych kryształów ditlenku krzemu oraz jednej wewnętrznej utworzonej z oktaedrycznych kryształów tlenku magnezu lub tlenku glinu. Grubość płytki montmorylonitu wynosi 0,96 nm, natomiast pozostałe wymiary wynoszą 200-1000 nm [1-2].

W wyniku zastosowania nanonapełniaczy warstwowych uzyskiwane są nanokompozyty polimerowe o różnej strukturze [2]:

- nanokompozyty interkalacyjne, w których płytki nanonapełniacza są rozdzielone pojedynczymi łańcuchami polimeru, ale zachowują swoją strukturę warstwową

- nanokompozyty eksfoliacyjne, w których płytki nanonapełniacza są rozmieszczone równomiernie w osnowie polimeru.

Porównanie struktury nanokompozytów i kompozytu tradycyjnego przedstawiono na rysunku.

Obecnie kilka produjących firm zajmuje się uzyskiwaniem nanonapełniaczy, m.in. Elementis, Laviosa Chimica Mineraria, Nanocor, Southern Clay Products i Südchemie [6].

Strukturę nanokompozytów polimerowych można scharakteryzować w wyniku przeprowadzenia następujących badań [6]:

- wyznaczenia odległości między kolejnymi płytkami nanonapełniacza przy zastosowaniu metody małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (SAXS)

- wyznaczenia stopnia dyspersji (rozdrobienia) nanonapełniacza metodą wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowej (SEM).

Metodę małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (SAXS) stosuje się do oceny stopnia interkalacji i eksfoliacji, charakteryzującego poziom rozsunęcia warstw nanonapełniacza przez polimer, uzyskiwany podczas wytwarzania materiałów do badań [7]. Należy podkreślić, że im większe jest rozsuniecie pojedynczych płytek nanonapełniacza, tym większa jego dyspersja w polimerowej osnowie, co jest zjawiskiem jak najbardziej pożądanym. Dobra dyspersja napełniacza w mieszance kauczukowej zapewnia uzyskanie odpowiednich cech, jak wytrzymałość mechaniczna, odporność na zapalenie czy barierowość chemiczna. Badania techniką mikroskopii skaningowej wysokorozdzielczej stosuje się do oceny stopnia dyspersji (rozdrobienia) składników materiałów, w tym również rozmieszczenia napełniaczy w wulkanizacji kauczuku.

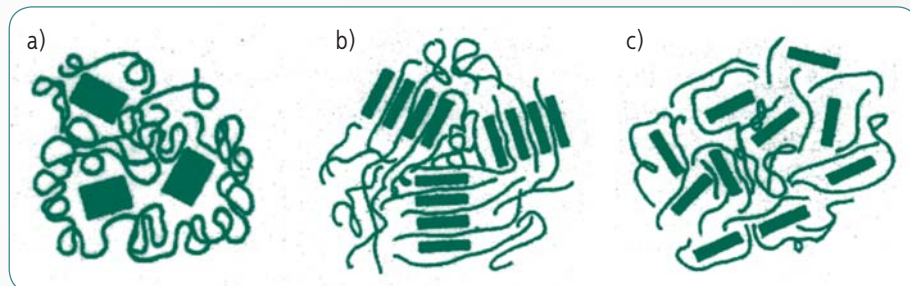
Prace zmierzające do zastosowania nanocząstek z grupy krzemianów warstwowych (bentonit) do struktury matrycy polimerowej w celu uzyskania nanokompozytu polimerowego o pożądanых właściwościach barierowych są obecnie prowadzone w Zakładzie Ochron Osobistych CIOP-PIB. Prace te mają na celu rozpoznanie zależności pomiędzy zawartością i rozkładem nanocząstek w strukturze polimeru a jego odpornością na przenikanie rozpuszczalników organicznych.

Wykorzystanie postępu w zakresie nanotechnologii dotyczy także innych rozwiązań znajdujących zastosowanie w środkach ochrony

indywidualnej. Wykorzystanie nośników polimerowych w postaci mikrokapsuł daje możliwość zmiany właściwości materiałów tekstylnych oraz zwiększenia ich funkcjonalności [8]. Mikrokapsuły wykorzystuje się m.in. do opracowania struktur materiałowych, wykazujących zdolność dostosowania właściwości w wyniku przemiany fazowej indukowanej zmianą temperatury [9], zwiększenia odporności na zapalenie włókien poliestrowych [10], zapewnienia bakteriostatyczności [11], czy poprawy skuteczności barwienia materiałów tekstylnych. Mikrokapsuły mogą być integrowane ze strukturami materiałowymi już na etapie wytwarzania materiałów, bądź poprzez nanoszenie warstw w wyniku impregnacji, czy kąpieli w przygotowanym roztworze. Przykład mikrokapsuł znajdujących zastosowanie w tekstyliach przedstawiono na fotografii.

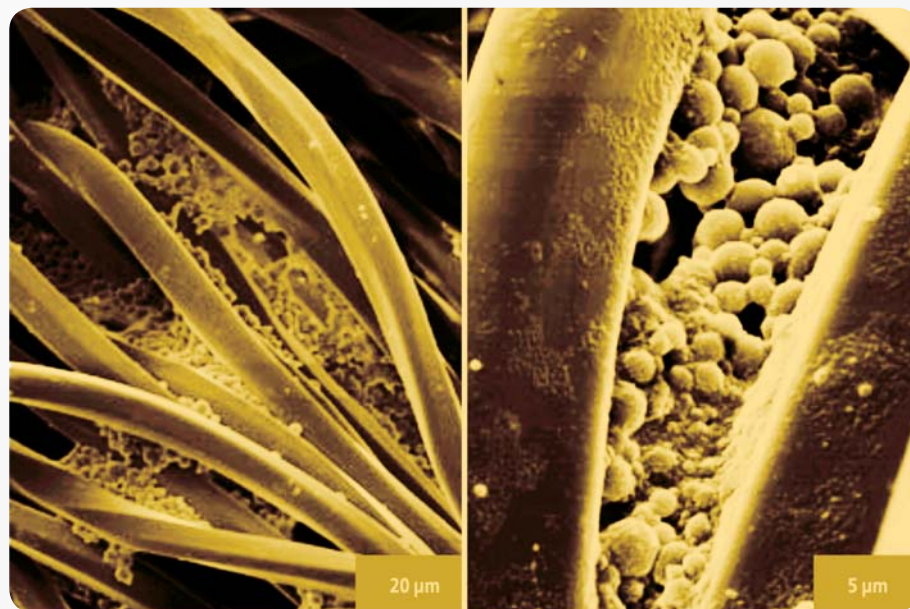
Rzeczony rozwój technik mikrokapsulacji wynika również z możliwości ich wykorzystania w przemyśle farmaceutycznym do produkcji nośników substancji aktywnych farmakologicznie m.in. w terapii genowej, schorzeniach reumatologicznych, leczeniu chorób kardiologicznych i zmian nowotworowych [13, 14].

Technologia mikrokapsulacji polega na tworzeniu struktur stanowiących otoczkę dla zamkniętych w nich cząsteczek. Mikrokapsuły stanowiące nośnik dla zamkniętych w nich substancji mają szczególne zastosowanie w przypadku związków/substancji aktywnych chemicznie. Dzięki odpowiednio dobranej otoczce istnieje możliwość częściowego lub całkowitego ograniczenia oddziaływania zamkniętych cząsteczek z otoczeniem. Kształtowanie ścian kapsuł pod względem fizykochemicznym oraz znajomość zjawisk zachodzących w wyniku kontaktu mikrokapsuł z otoczeniem, jest w stanie zapewnić ich dłuższą żywotność oraz kontrolowane uwalnianie zawartości. Ze względu na te właściwości, mikrokapsuły, jako nośniki aktywnych substancji, znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Najważniejszą właściwością mikrokapsułów jest ich mikroskopijny wymiar, który umożliwia zbudowanie ogromnej powierzchni roboczej. Przez selekcję materiałów kompozytowych (materiałów ośrodka i membran) można nadać mikrokapsułom różnorodność funkcjonalną. Obecny stan wiedzy w zakresie metod mikrokapsulacji obejmuje separację fazy, ekstrakcję



Rys. Struktura kompozytu tradycyjnego i nanokompozytów [2]: a) kompozyt tradycyjny, b) nanokompozyt interkalacyjny, c) nanokompozyt eksfoliacyjny nieuporządkowany

Fig. Structure of a traditional composite and nanocomposites [2]: a) traditional composite, b) intercalated nanocomposite, c) exfoliated non-oriented nanocomposite



Fot. Przykład mikrokapsuł firmy EURACLI umożliwiających kontrolowane uwalnianie zamkniętych w nich składników (barwników, pigmentów, cząsteczek kosmetyków, związków bakteriobójczych itd.) [12]

Photo. An example of microcapsules enabling controlled release of entrapped components (dyes, pigments, cosmetics, antibacterial agents, etc.) proposed by EURACLI [12]

rozpuszczalnika, koacerwację, polimeryzację *in situ*, oraz polimeryzację wzajemną.

W ramach jednego z obecnie realizowanych w Zakładzie Ochron Osobistych CIOPIB tematów badawczych opracowywany jest system sygnalizacji przebicia chemicznego w odniesieniu do rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi z wykorzystaniem techniki mikrokapsulacji. Przewidziane w tym przypadku nośniki w postaci mikrokapsuł będą zawierały barwniki. Zniszczenie otoczki nośnika, równoważne zniszczeniu materiału rękawic, będzie skutkowało uwolnieniem barwnika i zasygnalizowaniem końca bezpiecznego czasu użytkowania rękawic ochronnych.

## Zastosowanie nanomateriałów w sprzęcie ochrony układu oddechowego

Zastosowanie nanomateriałów i nanotechnologii w sprzęcie ochrony układu oddechowego ma na celu dodanie takich nowych właściwości, jak: bioaktywność lub samooczyszczanie się warstw filtracyjnych bądź złoża węgla aktywnego, stworzenie możliwości oczyszczania powietrza ze specyficznych par i gazów organicznych w przypadku pochłaniaczy, poprawa właściwości ochronnych materiałów filtracyjnych przez wydłużenie czasu ich ochronnego działania, a także możliwość indykacji stopnia utraty parametrów ochronnych lub momentu przebicia warstwy ochronnej złoża sorpcyjnego [15].

Obecnie wytwarzane filtracyjne elementy ochrony układu oddechowego pełnią swoją podstawową funkcję związaną z oczyszczaniem powietrza z cząstek niebiologicznych (aerozole: pyły, dymy, mgły). Tę główną funkcję zawdzięczają włóknom wykonanym z polimerów, które tworzą włókninę filtracyjną. Ze względu na pojawiające się zagrożenia natury biologicznej (bioaerozole) powstaje potrzeba stworzenia nowego typu środków ochrony, które oprócz podstawowej filtracji będą charakteryzowały się celową aktywnością, w tym przypadku związaną z działaniem bakteriostatycznym lub bakteriobójczym. W celu opracowania takiego rodzaju materiału filtracyjnego niezbędne jest wprowadzenie do struktury włókna polimerowego cząstki o zakładanej aktywności biologicznej. Jedną z możliwości jest wykorzystanie do tego celu nanocząstek metali, np.: srebra, miedzi i złota [16]. Efekt samooczyszczania się z osadzonych w strukturze filtracyjnej cząstek aerozoli lub zaadsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego molekuł substancji organicznych może być osiągnięty przez wykorzystanie dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) [17]. Związek ten wprowadzony w postaci nanocząstek do struktury lub na powierzchnię włókien polimerowych tworzących materiał filtracyjny, lub też związany z powierzchnią węgla aktywnego, przy odpowiedniej wilgotności układu oraz przy oddziaływaniu promieniowania UV, powoduje, że medium filtrujące lub pochłaniające ulega samooczyszczaniu się.

Zastosowanie innowacyjnych technik modyfikacji materiałów stosowanych do ochrony układu oddechowego, jak elektroprzędzenie [18] lub plazma niskotemperaturowa [19] stwarza możliwości zatrzymywania nowych struktur włókien filtracyjnych o średnicach z zakresu nanometrów lub włókien o charakterystycznej

„chropowatej” powierzchni. Wykorzystanie tego typu włókien jest związane z możliwością efektywnego i trwałego zatrzymywania nanocząstek w warstwie filtracyjnej utworzonej z tego typu włókien. Technika elektroprzędzenia jest możliwe także wytworzenie włókien sensorycznych, stwarzających możliwość ich zastosowania w materiałach filtracyjnych jako czujników wychwytyjących określone zanieczyszczenia powietrza (pary organiczne, pyły metali). Modyfikacja włókien polimerowych techniką plazmy niskotemperaturowej umożliwia, oprócz kształtowania struktury fizycznej powierzchni włókien, modyfikację struktury chemicznej. Przez odpowiednie dobranie parametrów procesu, tj. np. typu gazu nośnego, czasu i mocy oddziaływania, możliwe jest stworzenie na powierzchni włókien nanowarstw powodujących, że włókno jest np. hydrofobowe lub hydrofilowe lub oleofobowe. Wprowadzanie techniką plazmy niskotemperaturowej molekuł metali może także prowadzić do wytworzenia włókien o specyficznych właściwościach sorpcyjnych.

Plazmowa modyfikacja powierzchni granułu węgla aktywnego, stosowanego jako materiał złoża sorpcyjnego do oczyszczania powietrza z par i gazów jest również przyszłościową techniką do nadawania specyficznych właściwości sorbentom węglowym. Dotychczas większość badań przeprowadzono stosując trawiącą plazmę tlenową, ale również plazmę argonową, azotową, a także fluorowęglową. Uzyskane wyniki, choć nieliczne, są jednak bardzo interesujące. Stwierdzono między innymi, że obróbka w plazmie tlenowej znacząco zwiększyła zdolności adsorpcyjne granuli węgla aktywnego względem jonów Cu i Zn z roztworów wodnych. Warto odnotować fakt, że obróbka w plazmie tlenowej nie powoduje istotnych zmian w strukturze porowatości węgla aktywnych. Możliwa jest również zmiana zwilżalności powierzchni węgla strukturalnych pod wpływem plazmy fluorowęglowej.

Oprócz zmian w strukturze fizycznej powierzchni sorbentów węglowych, bardziej interesującym zastosowaniem plazmy niskotemperaturowej jest chemiczna modyfikacja powierzchni węgla. Wprowadzenie nanocząstek metali na powierzchnię granuli węgla daje możliwość uzyskania zmiany pH, elektroprzewodności itp. Takie efekty umożliwiają zastosowanie zmodyfikowanych granułów węgla stanowiącego złożo pochłaniacza, jako czujnika par i gazów organicznych, par amoniaku lub par kwaśnych.

## Podsumowanie

Rozwój nowych technologii i metod otrzymywania nowoczesnych nanomateriałów stwarza potencjalne możliwości ich zaaplikowania do produkcji środków ochrony indywidualnej. Interesujące możliwości zastosowań tworzą nanomateriały takie jak nanokompozyty polimerowe czy włókninowe materiały z nanododatkami w postaci tlenków metali oraz nanorurek węglowych. Nowo opracowane lub „starsze” zaadaptowane technologie, np. wulkanizacja, enkapsulacja lub modyfikacja techniką plazmy, mogą być stosowane do celu wytworzenia

z udziałem nanocząstek nowych funkcjonalnych materiałów o specjalnych właściwościach, jak odporność na szkodliwe chemikalia. Badania nad zastosowaniem nanocząstek do wytworzenia polimerowych materiałów barierowych oraz włóknin filtracyjnych podjęto m.in. w Zakładzie Ochron Osobistych CIOPIB.

## PIŚMIENNICTWO

- [1] T. J. Pinnavaia, G. W. Beall (1997) *Polymer Clay nanocomposites*. Chichester: Wiley Series in Polymer Science, pp. 207-225
- [2] J. Gołębiowski 2004 *Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości*. „Przemysł Chemiczny” 83/1 15-20
- [3] M. Zaborski, A. Kunert (2005) *Proc. Int. Conf. on Elastomer' 2005s (Warsaw)* vol. 1 (Warsaw: Rubber Research Institute) p. 27
- [4] M. Malesa, W. Parasiewicz, L. Ślusarski, L. Pyskto (2005) *Proc. Int. Conf. on Elastomers' 2005 (Warsaw)* vol. 1 (Warsaw: Rubber Research Institute) p. 59
- [5] S. Krzymińska, W. M. Rzymyski (2008) *Wpływ warunków oddziaływania rozpuszczalników organicznych na barierowość wulkanizatów kauczuku butylowego*. „Polimery” 53:60-66
- [6] *Przyszłość dla nanokompozytów: motoryzacja i opakowania*. „Plastics Review” 5(57), 2006
- [7] J. Gołębiowski, A. Różański, A. Gałęski *Badanie procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorillonitem*. „Polimery” 2006, 11-12: 374
- [8] E. Masłowski *Microencapsulation as a method for modifying fibres and yarns*, „Przegląd Włókienniczy”, 2003, 1:12-28
- [9] B. Pause *Measuring the thermal barrier function of phase change materials in textiles*, „Tech. Text Int.”, 2000, 9(3):20-21
- [10] L. Yan, Ch. ShuiLin *Preparation and properties of disperse dye microcapsules*, „Coloration Technology”, 2003, 119:37-40
- [11] S. Y. Yeo, H. J. Lee, S. H. Jeong *Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect*, „Journal of Materials Science”, 2003, 38:2143-2147
- [12] Witryna internetowa firmy EURACLI, <http://www.euracli.fr/uk.htm>
- [13] A. Di Paolo *Liposomal anticancer therapy: pharmacokinetic and clinical aspects*, „J. Chemother”, 2004, 16(4):90-3
- [14] N. Oku *Anticancer therapy using glucuronate modified long-circulating liposomes*, „Advanced Drug Delivery Reviews”, 1999, 40(1-2):63-73
- [15] S. Niraj, M. Jiazhi, J.T.W. Yeow *Carbon Nanotube-Based Sensors*, „Journal of Nanoscience and Nanotechnology”, vol. 6, 573-590, 2006
- [16] Y. Sang Young, J.L. Hoon, H.L. Sung *Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect*. „Journal of Materials Science”, vol. 38, no. 10/May, 2003
- [17] J.T. Yates, A.L. Linsebigler, G. Lu *Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, „American Chemical Society”, 1995
- [18] B. Łaszkiwicz *Nanowłókna*, Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych. Praca zbiorowa, 2004
- [19] N. Inagaki *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, „Technomic”, 1996

Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowywanego w latach 2008-2010 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.